Zur Kenntnis der Derivate des o-Jod-p-toluidins und der o-Jod-p-nitrobenzoësäure mit ein- und mehrwertigem Jod.

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR ERLANGUNG DER

PHILOSOPHISCHEN DOKTORWÜRDE

VORGELEGT DER

HOHEN PHILOSOPHISCHEN FAKULTÄT

DER

ALBERT-LUDWIGS-UNIVERSITÄT

ZU

FREIBURG IM BREISGAU

VON

RUDOLF GARTNER

AUS

RZESZOW (GALIZIEN).

AKAD. LUDWIGS-BIBL.

BUCHDRUCKEREI J. SCHERZ,
OFFENBACH a. M.

Prodekan:
Prof. Dr. Osann.

Referent:
Prof. Dr. Gattermann.

Dem Andenken

meiner teueren Eltern.

Einleitung.

Es ist eine längst bekannte Tatsache, dass das Jod in anorganischen Verbindungen nicht nur einwertig, sondern auch drei-, fünf-, und siebenwertig auftreten kann. In der organischen Chemie dagegen waren bis zum Jahre 1885 nur Verbindungen mit einwertigem Jod erhalten worden. In diesem Jahre aber gelang es Willgerodt, das Phenyljodidchlorid[1]),

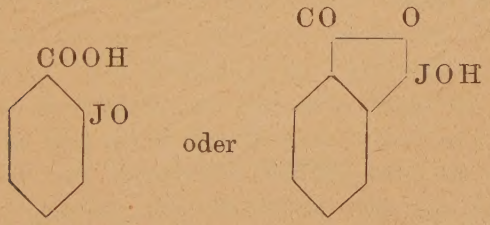
$$C_6H_5\overset{III}{J}Cl_2,$$

darzustellen, das er im Jahre 1892[2]) in Jodosobenzol,

$$C_6H_5\overset{III}{J}O,$$ sowie in Jodobenzol $C_6H_5\overset{V}{J}O_2$

überführte; organische Verbindungen mit siebenwertigem Jod sind bis jetzt unbekannt geblieben.

Im Jahre 1892 erhielten Victor Meyer und C. Hartmann[3]) durch Oxydation von o-Jodbenzoësäure die o-Jodosobenzoësäure,



mit dreiwertigem Jod.

Bei weiterer Untersuchung von Jodcarbonsäuren stellte V. Meyer die wichtige Tatsache fest, daß nur solche Säuren, welche Jod und Carboxyl benachbart

---

[1]) J. pr. Ch. 33, 154.
[2]) B. 25, 3500.
[3]) B. 25, 2632.

enthalten, durch Behandlung mit rauchender Salpetersäure in Jodososäuren verwandelt werden können. Säuren mit anderer Stellung gedachter Substituenten lassen sich nicht durch Oxydation in Jodososäuren überführen.

Durch diese Erkenntnis vermag man jetzt mit Leichtigkeit festzustellen, ob aromatische o-Jodcarbonsäuren vorliegen oder nicht.

In der vorliegenden Arbeit wurden von mir Derivate des o-Jod-p-toluidins und der o-Jod-p-nitrobenzoësäure untersucht, und es hat sich ergeben, daß sich letztere mit Leichtigkeit über das Jodidchlorid in die p-Nitro-o-jodosobensoësäure überführen läßt.

Als Ausgangsmaterial für meine Arbeit diente das von Reverdin [1]) aus diazotiertem p-Nitro-o-toluidin und Jodkalium dargestellte o-Jod-p-nitrotoluol. Durch Reduktion desselben gewann ich die entsprechende Aminoverbindung, durch Oxydation der Methylgruppe dagegen die p-Nitro-o-jodbensoësäure. Beide Substanzen wurden dann, wie aus dem experimentellen Teile dieser Arbeit zu ersehen ist, weiter verarbeitet.

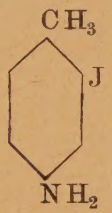
---

[1]) B. 30. 3000.

Experimenteller Teil.

I.

Darstellung des o-Jod-p-toluidins,



Zu einer Lösung von 110 g Ferrosulfat in 500 g Wasser setzt man 10 g mit etwas Wasser zu einem Brei verriebenes o-Jod-p-nitrotoluol und übersättigt das Ganze stark mit Ammoniak. Hierauf wird das Gemisch unter öfterem Umschütteln in einem Kolben, welcher mit einem Bunsenventil versehen ist, 6—8 Stunden auf einem schwach siedenden Wasserbade erwärmt. Der Eisenschlamm ist nach dieser Zeit dichter geworden und hat sich abgesetzt. Man dekantiert und zieht den Schlamm auf einer Nutsche so lange mit siedendem Alkohol aus, bis das Filtrat farblos abläuft; nun destilliert man den Alkohol ab, entfernt das überschüssige Jod mit Alkali, nimmt die organische Substanz mit Aether auf und trocknet die aetherische Lösung mit Kali. Nach Entfernung des Lösungsmittels hinterbleibt die Base in Form dunkel gefärbter Nadeln.

Vorteilhafter ist es jedoch, aus der alkoholischen Lösung der Base ihr salzsaures Salz abzuscheiden

und aus diesem durch Zusatz von Soda oder Ammoniak die Base freizumachen.

Aus der anfangs milchigen Flüssigkeit fällt sie in weißen Nadeln aus, die am besten aus wässrigem Alkohol umkristallisiert werden. So erhält man die Base in zollangen, weißen Nadeln, die bei 37°[1]) schmelzen. Ausbeute 7,5 g.

In fast allen organischen Lösungsmitteln löst sie sich mit Leichtigkeit auf; gegen Licht ist sie sehr beständig. Die basischen Eigenschaften dieser Verbindung sind sehr schwach ausgeprägt, denn ihre Salze werden schon in der Kälte merklich vom Wasser zerlegt.

Analyse:

0,1569 g Sbst.: 8,3 ccm N [20°, 755 mm].

C_7H_8NJ (Mol. Gew. 233).

Berechnet:	Gefunden:
N 6,1 %.	N 5,97 %.

0,1331 g Sbst.: 0,1754 g CO_2 und 0,0395 g H_2O.

Berechnet:	Gefunden:
C 36,05 %.	C 35,94 %.
H 3,43 %.	H 3,3 %.

0,1285 g Sbst.: 0,1295 g AgJ.

Berechnet:	Gefunden:
J 54,5 %.	J 54,4 %.

Salze des o-Jod-p-toluidins.

Das salzsaure Salz,

$CH_3 \cdot C_6H_3 \cdot J \cdot NH_2, HCl$.

Beim Versetzen einer aetherischen Lösung der Base mit konzentrierter Salzsäure fällt das Salz kri-

---

[1]) Alle in dieser Arbeit angegebenen Schmelzpunkte sind unkorrigiert.

stallinisch aus. Aus stark salzsäurehaltigem Wasser gewinnt man es in langen, etwas dunkelgefärbten Nadeln.

Analyse:

0,3057 g Sbst. = 0,0413 g HCl verbrauchten 11,3 ccm $^1/_{10}$ N. NaOH.

C_7H_8NJ, HCl (Mol. Gew. 269,5).

Berechnet:	Gefunden:
HCl 13,54 %	HCl 13,49 %

Das schwefelsaure Salz,

$(CH_3 \cdot C_6H_3 \cdot J \cdot NH_2)_2, H_2SO_4$,

wird erhalten durch Versetzen der alkoholischen Lösung der Base mit konzentrierter Schwefelsäure und Ausfällen des Salzes mit Aether. Aus säurehaltigem Wasser gewinnt man es in glänzenden Blättchen.

Analyse:

0,1550 g Sbst. = 0,026877 g H_2SO_4 verbrauchten 5,48 ccm $^1/_{10}$ N. NaOH.

$(C_7H_8NJ)_2H_2SO_4$ (Mol. Gew. 564).

Berechnet:	Gefunden:
H_2SO_4 17,37 %	H_2SO_4 17,34 %

Das salpetersaure Salz,

$CH_3 \cdot C_6H_3 \cdot J \cdot NH_2$, HNO_3.

Analog wie das salzsaure Salz dargestellt, kristallisiert das Nitrat in schön ausgebildeten Rhomben. In Wasser ist es etwas schwerer löslich als die beiden ersten Salze.

Analyse:

0,1612 g Sbst. = 0,0363 g HNO_3 verbrauchten 5,4 ccm $^1/_{10}$ N. NaOH.

C_7H_8NJ, HNO_3 (Mol. Gew. 296).

Berechnet:	Gefunden:
HNO_3 21,28 %.	HNO_3 21,1 %.

Oxalat,

$(CH_3 \cdot C_6H_3 \cdot J \cdot NH_2)_2, C_2O_4H_2$.

Durch Zusammengießen heißer alkoholischer Lösungen der Base und der Säure und Ausfällen mit Aether wird dieses Salz nach dem Umkristallisieren aus verdünntem Alkohol in kleinen Rhomben gewonnen. Es schmilzt unter Zersetzung bei 103°.

Analyse:

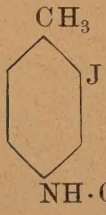
0,1440 g Sbst. = 0,02329 g $C_2O_4H_2$ verbrauchten 5,2 ccm $^1/_{10}$ N. NaOH.

$(C_7H_8NJ)_2\ C_2O_4H_2$ (Mol. Gew. 556).

Berechnet:	Gefunden:
$C_2O_4H_2$ 16,18 %.	$C_2O_4H_2$ 16,24 %.

---

o-Jod-p-acettoluid,



10 g Jodtoluidin werden mit der vierfachen Menge Essigsäureanhydrid versetzt und eine kurze Zeit geschüttelt. Das Gemisch erwärmt sich und erstarrt bald zu einem Kristallkuchen. Zur Beendigung der Reaktion erwärmt man denselben noch eine halbe

Stunde auf dem Wasserbade, wobei wieder alles in Lösung geht. Hierauf gießt man den Kolbeninhalt in Wasser, saugt den entstehenden Niederschlag ab und wäscht ihn mehrmals mit Wasser aus. Durch Umkristallisieren aus wässrigem Alkohol erhält man das Acetylderivat in Form weißer verfilzter Nadeln, die bei 130° schmelzen.

Analyse:

0,1621 g Sbst.: 7,4 ccm N (20°, 744 mm).

$C_9H_{10}ONJ$ (Mol. Gew. 275).

Berechnet:	Gefunden:
N 5,09 %	N 5,11 %

0,1047 g Sbst.: 0,0892 g AgJ

Berechnet:	Gefunden:
J 46,18 %	J 46,04 %

Durch Oxydation mit Kaliumpermanganat in schwach alkalischer Lösung wird das Jodacettoluid in die o-Jod-p-acetamidobenzoësäure übergeführt.

---

o-Jod-p-tolylharnstoff,

5 g Jodtoluidin werden in 20 g Eisessig gelöst und zu dieser Lösung wird eine Auflösung von 3,5 g cyansaurem Kali in 10 g Wasser schnell zugegossen. Durch Kühlung mit Wasser mässigt man die eintretende Erwärmung. Nach einigen Minuten fällt das Reaktionsprodukt kristallinisch aus. Es wird abgesaugt, mit Wasser gut ausgewaschen und aus Al-

kohol umkristallisiert. Auf diesem Wege erhält man den Harnstoff in schön ausgebildeten meßbaren Rhomben. Er löst sich schwer in Aether, Chloroform und Benzol, etwas leichter ist er löslich in kochendem Alkohol und Eisessig. Sein Schmelzpunkt liegt bei 194°.

Analyse:

0,1452 g Sbst.: 12,9 ccm N (18°, 750 mm).

$C_8H_9ON_2J$ (Mol. Gew. 276).

Berechnet:	Gefunden:
N 10,14 %.	N 10,1 %.

---

o-Jod-p-tolylnitrosoharnstoff,

o-Jod-p-tolylharnstoff wird unter schwachem Erwärmen in Eisessig gelöst und nach dem Abkühlen die dreifache Menge Natriumnitrit in festem Zustande hinzugefügt. Falls Erwärmung eintritt, kühlt man ein wenig ab. Nachdem das Natriumnitrit gelöst ist, filtriert man sofort ab und versetzt die klare Lösung unter tüchtigem Umrühren mit der 3—4 fachen Menge Wasser, wobei das Nitrosoderivat in gelben, kristallinischen Flocken ausfällt. Nach dem Absaugen und Trocknen löst man den Niederschlag in Aether und fügt der Lösung so lange Petrolaether zu, bis eine Trübung entsteht. Nach einiger Zeit kristallisieren dann gelbe, glänzende Nadeln aus, die sich an der Luft bald bräunen und zersetzen. Der Jod-p-tolylnitrosoharnstoff schmilzt bei 99° unter Zersetzung.

Analyse:

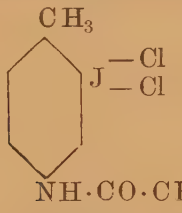
0,1526 g Sbst.: 18,8 ccm N (22°, 746 mm)

$C_8H_8O_2N_3J$ (Mol. Gew. 305).

Berechnet:	Gefunden:
N 13,81 %.	N 13,68 %.

Derivate des o-Jod-p-acettoluids mit mehrwertigem Jod.

p-Acettoluid-o-jodidchlorid,



Dieses ziemlich beständige Jodidchlorid läßt sich in der Weise darstellen, daß man das o-Jod-p-acettoluid in Eisessig auflöst, etwas Chloroform hinzufügt und trockenes Chlorgas in die mit Eis gekühlte Lösung einleitet. Das Jodidchlorid scheidet sich nach einiger Zeit in Form gelber Nadeln aus, die abgesaugt und auf Ton getrocknet werden. Der Zersetzungspunkt dieser Verbindung liegt bei 100°.

Analyse:

0,0985 g Sbst: 5,7 ccm $^1/_{10}$ N. $Na_2S_2O_3$.

$C_9H_{10}ONJCl_2$ (Mol. Gew. 346).

Berechnet:	Gefunden:
Cl 20,6 %.	Cl 20,5 %.

o-Jodoso- und o-Jodo-p-acettoluid konnten nach keiner der bekannten Darstellungsmethoden erhalten werden.

Phenyl-p-acetaminotolyl-jodiniumhydroxyd und Salze desselben.

Phenyl-p-acetaminotolyl-jodiniumhydroxyd,

$H_5C_6(J\cdot OH)C_6H_3(CH_3)NH\cdot CO\cdot CH_3$.

Da weder eine Jodoso- noch eine Jodoverbindung erhalten werden konnte, so war die Darstellung von Jodiniumbasen nach V. Meyer's Methode unmöglich[1]). Ich benützte daher das von Willgerodt[2]) angegebene Verfahren mittels Quecksilberdiphenyl.

Das Jodidchlorid (1 g) wird mit Quecksilberdiphenyl (1,3 g) und Wasser mit Hilfe einer Turbine verrührt. Es ist gut, sogleich am Anfang einige Tropfen Benzol hinzuzufügen und die Temperatur auf 40—50° zu halten. Nach 4—5 Stunden läßt man vollständig erkalten, filtriert vom Phenylquecksilberchlorid ab und versetzt die klare Flüssigkeit mit Jodkalium. Das Phenyl-p-acetaminotolyl-jodiniumjodid fällt dabei als schwach gelb gefärbter, amorpher Niederschlag aus. Um die reine Base zu gewinnen, verreibt man das Jodid mit feuchtem Silberoxyd und Wasser und rührt mit Hilfe einer Turbine einige Stunden. Man erhält auf diese Weise eine stark alkalisch reagierende Lösung der Base.

Phenyl-p-acetaminotolyl-jodiniumjodid,

$H_5C_6(J\cdot J)C_6H_3(CH_3)NH\cdot CO\cdot CH_3$,

entsteht als schwach gelbgefärbter, amorpher Niederschlag auf Zusatz von Jodkalium zur Basenlösung. Aus verdünntem Alkohol umkristallisiert, gewinnt

---

[1]) B. 27. 1592.
[2]) B. 30, 57. B. 31, 915.

man dieses Salz in hellgelbgefärbten Nädelchen, die sich an der Luft allmählich dunkel färben und einen Schmelzpunkt von 145° zeigen.

Analyse:

0,0996 g Sbst.: 0,0969 g AgJ.

$C_{15}H_{15}ONJ_2$ (Mol. Gew. 479).

Berechnet:	Gefunden:
J 53,00 %.	J 52,55 %.

Phenyl-p-acetaminotolyl-jodiniumbromid,

$H_5C_6(J \cdot Br)C_6H_3(CH_3) \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3 \cdot$

Beim Zusatz von Bromkalium zu der Basenlösung erhält man das Jodiniumbromid als weißen kristallinischen Niederschlag. Das Salz läßt sich aus Wasser und auch aus Alkohol umkristallisieren, wobei man es in weißen Säulen erhält, die bei 159,5—160° schmelzen.

Analyse:

0,0975 g Sbst.: 0,0956 g AgBr + AgJ.

$C_{15}H_{15}ONJBr$ (Mol. Gew. 432).

Berechnet:	Gefunden:
Br + J 47,91 %.	Br + J 48,03 %.

Phenyl-p-acetaminotolyl-jodinium-pyrochromat,

$[H_5C_6(J)C_6H_3(CH_3)NH \cdot CO \cdot CH_3]_2Cr_2O_7$.

Das Pyrochromat fällt nach und nach in gelben Nadeln, wenn man eine Lösung von Kaliumbichromat in die Basenlösung eintröpfelt. Nach dem Trocknen im Exsiccator erscheint es rötlichbraun; bei 80° beginnt es sich bereits zu zersetzen.

Analyse:

0,1386 g Sbst.: 0,0228 g Cr_2O_3.

$C_{30}H_{30}O_9N_2J_2Cr_2$ (Mol. Gew. 920,5).

Berechnet:	Gefunden:
Cr 11,33 %.	Cr 11,26 %.

Phenyl-p-acetaminotolyl-jodiniumchlorid-Platinchlorid,

$[H_5C_6(J\cdot Cl)C_6H_3(CH_3)NH\cdot CO\cdot CH_3]_2PtCl_4$.

Die mit verdünnter Salzsäure angesäuerte wässrige Lösung der Base liefert auf Zusatz von Platinchlorid einen schwach gelbgefärbten Niederschlag. Wird derselbe in wässrigem Alkohol aufgelöst, so scheidet sich beim Erkalten der Lösung das Platindoppelsalz in sehr kleinen, gelben Kriställchen ab. Bei 110° beginnt sich dasselbe zu zersetzen und schmilzt unter Aufschäumen bei 125°.

Analyse:

0,1461 g Sbst.: 0,0242 g Pt.

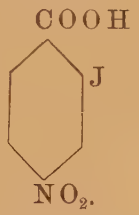
$C_{30}H_{30}O_2N_2J_2Pt$. (Mol. Gew. 1182,7)

Berechnet:	Gefunden:
Pt. 16,47 %.	Pt. 16,56 %.

II.

o-Jod-p-nitrobenzoësäure und Derivate derselben.

Darstellung der Säure,



Vorstehende Säure wurde dargestellt durch Oxydation des o-Jod-p-nitrotoluols mit Salpetersäure im Einschlußrohr. Die besten Resultate erzielte ich durch folgende Arbeitsweise:

2—3 g o-Jod-p-nitrotoluol werden mit 30—40 ccm Salpetersäure vom sp. Gew. 1,28 im Rohr auf 110—115° während 6—8 Stunden erhitzt. Nach dem Erkalten war das Rohr mit großen, gelblichen Nadeln der entstandenen Säure angefüllt. Eine Jodausscheidung läßt sich bei der Oxydation nicht gänzlich vermeiden, wie auch die Konzentration der Salpetersäure und die Temperatur beim Erhitzen geändert werden mag.

Der Inhalt der Bombenröhre wird in Wasser gegossen, abgesaugt und durch Lösen in verdünnter Lauge in ein Salz verwandelt. Das ausgeschiedene Jod wird durch Zusatz von schwefliger Säure entfernt und schließlich mit verdünnter Schwefelsäure die Nitrojodbensoësäure ausgefällt. Man erhält sie sofort kristallinisch und rein. Aus heißem Wasser umkristallisiert, stellt sie centimeterlange, schwach gelbgefärbte Nadeln dar, die bei 142° schmelzen.

Analyse:

0,1152 g Sbst.: 0,1220 g CO_2 und 0,0156 g H_2O.
0,1850 g Sbst.: 8,1 ccm N [20°, 738 mm].
0,1522 g Sbst.: 0,1216 g AgJ.

$C_7H_9O_4NJ$ (Mol. Gew. 293).

Berechnet:	Gefunden:
C 28,67 %	C 28,88 %
H 1,37 %	H 1,51 %
N 4,78 %	N 4,86 %
J 43,29 %.	J 43,16 %.

Die o-Jod-p-nitrobenzoësäure ist eine ziemlich starke Säure, die sich in fast allen organischen Lösungsmitteln leicht auflöst, etwas schwerer ist sie in kaltem, leicht in heißem Wasser löslich. Durch Oxydation mit rauchender Salpetersäure geht sie in die o-Jodoso-p-nitrobenzoësäure über, durch Reduktion mit Zinnchlorür und Eisessig in die o-Jod-p-Amidobenzoësäure, die — wie schon bemerkt — auch durch Oxydation des o-Jod-p-acettoluids und Abspaltung des Acetylrestes dargestellt werden kann.

Derivate der Säure.

Das Silbersalz,

$$C_6H_3 \cdot NO_2 \cdot J \cdot COOAg.$$

Beim Versetzen der alkoholischen Lösung der Säure mit wässriger Silbernitratlösung fällt das Salz als weißer Niederschlag, der, aus Wasser umkristallisiert, weiße Nadeln liefert, die sich an der Luft, besonders in nassem Zustande, schnell bräunen.

Analyse:

0,1010 g Sbst.: 0,0363 g AgCl.

$C_7H_3O_4NJAg$ (Mol. Gew. 399,9).

Berechnet:	Gefunden:
Ag 26,98 %.	Ag 27,05 %.

Das Bariumsalz,

$(C_6H_3 \cdot NO_2 \cdot J \cdot COO)_2\ Ba + H_2O$,

wird dargestellt durch Kochen einer wässrigen Lösung der Säure mit Bariumkarbonat und Einengen des Filtrates bis fast zur Trockne. Es scheidet sich alsdann das Salz mit einem Mol. Kristallwasser ab.

Analyse:

a) Wasserbestimmung:

0,1097 g Sbst. verloren nach 6stündigem Trocknen bei 140°

0,0027 g Wasser = 2,46 % H_2O.

Berechnet:	Gefunden:
$(C_6H_3NO_2 \cdot J \cdot COO)_2\ Ba + H_2O$.	
H_2O 2,43 %.	H_2O 2,46 %.

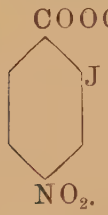
b) Bariumbestimmung:

0,0880 g entwässerte Substanz ergaben durch Glühen mit Schwefelsäure

0,0284 g Bariumsulfat, entsp. 0,01672 g Ba entsp. 19,00 % Ba.

Berechnet:	Gefunden:
$Ba(C_7H_3O_4NJ)_2$.	
Ba 19,05 %.	Ba 19,00 %.

Der Methylester,



Zur Gewinnung des Esters kocht man die Säure mit Methylalkohol, der 4 % Chlorwasserstoff enthält,

2½ Stunden am Rückflußkühler. Darauf destilliert man den größten Teil des Alkohols ab und gießt die zurückbleibende Lösung in Wasser, wobei sich der Ester in Flocken abscheidet. Nach dem Auswaschen mit Sodalösung löst man ihn in Alkohol, woraus er sich in langen Nadeln ausscheidet; sein Schmelzpunkt liegt bei 89°.

Analyse:

0,1063 g Sbst.: 0,0810 g AgJ.

$C_8 H_6 O_4 N J$ (Mol. Gew. 307).

Berechnet:	Gefunden:
J 41,36 %.	J 41,29 %.

Der Aethylester,

ist durch 2-stündiges Kochen der Säure mit absolutem Alkohol und einigen ccm koncentrierter Schwefelsäure dargestellt worden. Die Reinigung desselben geschieht wie bei dem Methylester.

Der Aethylester bildet große, stark glänzende Säulen, die bei 44° schmelzen.

Analyse:

0,0925 g Sbst.: 0,0676 g AgJ

$C_9 H_8 O_4 N J$ (Mol. Gew. 321)

Berechnet:	Gefunden:
J 39,54 %.	J 39,49 %.

---

o-Jod-p-nitrobenzoylchlorid,

$C_6H_3 \cdot NO_2 \cdot J \cdot COCl$.

5 g fein gepulverte o-Jod-p-nitrobenzoësäure und 3,6 g Phosphorpentachlorid werden in einem Fraktionierkolben auf dem Wasserbade erwärmt, bis die bald flüssig gewordene hellgelbe Substanz sich etwas dunkler färbt. Dann destilliert man zunächst unter vermindertem Druck das Phosphoroxychlorid ab und darauf das Jodnitrobenzoylchlorid, welches unter 18 mm Druck bei 196° übergeht und in der Vorlage zu einem Kristallbrei erstarrt. Dieses Säurechlorid bildet, aus Benzol umkristallisiert, gelbe Nadeln; es besitzt einen nicht stechenden Geruch; durch kaltes Wasser wird es langsam, durch heißes schneller zersetzt.

Analyse:

0,1652 g Sbst.: 6,4 ccm N [17°, 736 mm].

$C_7H_3O_3NClJ$ (Mol. Gew. 311.46).

Berechnet:	Gefunden:
N 4,5 %.	N 4,35 %.

Amid,

$C_6H_3 \cdot NO_2 \cdot J \cdot CONH_2$.

Die Ueberführung des Säurechlorids in das Amid wurde mit fein gepulvertem Ammonkarbonat bewerkstelligt, indem ersteres auf einem Wasserbade solange mit überschüssigem Ammonkarbonat erwärmt wurde, bis der Geruch des Chlorides gänzlich verschwunden war. Das Reaktionsprodukt wurde mit Wasser behandelt und dann das ungelöst gebliebene Amid aus Alkohol umkristallisiert, wobei rhombische Kristalle von gelblicher Farbe erhalten werden, deren Schmelzpunkt bei 205° liegt.

Analyse:

0,1380 g Sbst.: 0,1109 g Ag J .

$C_7 H_5 O_3 N_2 J$ (Mol. Gew. 292).

Berechnet:	Gefunden:
J 43,49 %.	J 43,4 %.

---

o-Jod-p-nitrobenzophenon,

Dieses Keton wird aus dem Säurechlorid, Benzol und Aluminiumchlorid unter Zusatz von kleinen Mengen wasserfreien Ligroins gewonnen. Trotz mehrfach vorgenommener Variationen ließ sich eine teilweise Verharzung nicht vermeiden; die Ausbeute an reinem Keton wird dadurch wesentlich herabgesetzt. Die besten Resultate erhielt ich bei folgender Arbeitsweise:

5 g fein gepulvertes Aluminiumchlorid, in einen trockenen Kolben eingetragen, werden mit 10 ccm wasserfreiem Ligroin versetzt und darauf mit einem Rückflußkühler verbunden. Sobald dies geschehen ist, wird in verschiedenen Zügen eine Lösung von 5 g o-Jod-p-nitrobenzoylchlorid in 8 g Benzol hinzugegeben. Mit einem neuen Zusatz ist stets solange zu warten, bis die Reaktion nachgelassen hat. Nachdem die Reagentien vollständig vereinigt sind, erwärmt man das Gemisch auf dem Wasserbade etwa 1 Stunde, bis die Chlorwasserstoffentwicklung gering geworden ist. Hierauf wird das Ligroin abdestilliert und die zurückgebliebene dunkle, zähe Masse vor-

sichtig durch Wasser zersetzt und dann nach Zusatz von konzentrierter Salzsäure eine halbe Stunde mit Wasserdampf behandelt. Nach dem Erkalten wird der im Kolben verbleibende Rückstand mit Aether aufgenommen, die aetherische Lösung mehrmals mit Wasser gewaschen, filtriert und mit verdünnter Natronlauge behandelt. Läßt man nach der Verdunstung des Aethers den in Alkohol gelösten Rückstand einige Zeit stehen, so scheidet sich an den Wandungen des Getässes eine körnige Substanz aus, von der die klare Flüssigkeit abgegossen und mit Wasser versetzt wird. Aus der milchig gewordenen Lösung scheidet sich dann das Keton ab. Dieses wird nochmals in verdünntem Alkohol gelöst, woraus es beim Erkalten in kleinen zu Büscheln zusammengesetzten Nadeln auskristallisiert, die bei 90—91° schmelzen.

Analyse:

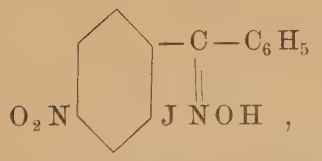
0,2069 g Sbst.: 7,2 ccm N [18°, 738 mm].

0,1290 g Sbst.: 0,0855 g Ag J.

$C_{13}H_8O_3NJ$ (Mol. Gew. 353.09).

Berechnet:	Gefunden:
N 3,97 %.	N 3,9 %.
J 35,95 %.	J 35,8 %.

Das Oxim,



konnte nicht auf dem gewöhnlichen Wege mit salzsaurem Hydroxylamin und Lauge aus dem Keton dargestellt werden, weil dieses durch Behandlung mit gedachten Reagentien leicht in das später zu be-

schreibende Nitrophenylindoxazen übergeht. Das Keton wurde deshalb, um zum Oxim zu gelangen, mit 3 Mol. Salz. Hydroxylamin und wenig absolutem Alkohol 6 Stunden im Rohr auf 130° erhitzt. Der Inhalt der Bombe wurde in Wasser gegossen, wobei sich weiße Flocken abschieden, die abfiltriert und auf Ton getrocknet wurden. Da immer noch etwas Keton unverändert zurückgeblieben war, so wurde der Niederschlag mit verdünnter Natronlauge in der Kälte verrieben, wobei das Oxim sich mit gelber Farbe löste. Das Keton wurde abfiltriert, das Oxim durch verdünnte Salzsäure ausgefällt und aus Alkohol umkristallisiert. Es bildet kleine Säulen, die bei 161 bis 161,5° schmelzen.

Analyse:

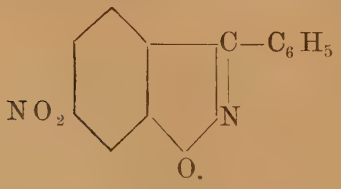
0,1922 g Sbst.: 12,9 ccm N [19° 744 mm].

$C_{13}H_9O_3N_2J$ (Mol. Gew. 368,14).

Berechnet:	Gefunden:
N 7,62 %.	N 7,55 %.

---

p-Nitrophenylindoxazen,

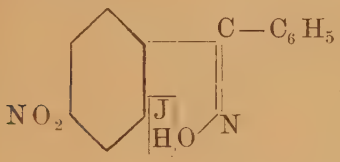


V. Meyer und Cathcart[1]) zeigten, daß beim Kochen des o-Brombenzophenons mit salzsaurem Hydroxylamin und Natronlauge unter Abspaltung von Bromwasserstoff ein Ringschluß zu stande kommt, wobei das Phenylindoxazen entsteht. Diese Reaktion

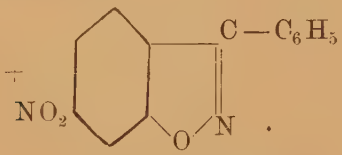
---

[1]) B. 25. 1798.

erwies sich als eine allgemeine für alle o-substituierten Ketone, was der genannte Forscher im Verein mit seinen Schülern durch Bearbeitung der o-substituierten Homologen des Benzophenons bewies. Auch in dem vorliegenden Fall geht die Ringbildung schon beim Kochen des Ketons mit salzsaurem Hydroxylamin und Natronlauge sehr leicht nach folgender Gleichung von statten:



$$+ NaOH = NaJ + H_2O$$



Um das p-Nitrophenylindoxazen zu gewinnen, kocht man je 1 g des Oxims mit 4 g Natriumhydroxyd, gelöst in 8 g Wasser. Schon nach einigen Minuten scheidet sich ein Niederschlag ab, der abgesaugt, gewaschen und aus Alkohol umkristallisiert wird. Das Nitrophenylindoxazen kristallisiert in kleinen Rhomben, die bei 139° schmelzen.

Analyse:

0,1470 g Sbst.: 0,3492 g CO_2 und 0,0433 g H_2O.
0,1935 g Sbst.: 18,5 ccm N [20°, 738 mm].
$C_{13}H_8O_3N_2$ (Mol. Gew. 290.16).

Berechnet:	Gefunden:
C 64,95 %.	C 64,8 %.
H 3,35 %.	H 3,37 %.
N 11,69 %.	N 11,6 %.

o-Jodoso-p-nitrobenzoësäure und ihre Derivate.

p-Nitrobenzoësäure-o-jodidchlorid,

$C_6H_3 \cdot NO_2 \cdot CO_2H \cdot JCl_2 \cdot$

o-Jod-p-nitrobenzoësäure (0,5 g) wird in 10 ccm Chloroform gelöst und trockenes Chlorgas bis zur Sättigung eingeleitet. Das Dichlorid fällt alsdann in Form gelbgefärbter Nadeln aus, die abfiltriert, mit Chloroform und Aether gewaschen und auf Ton getrocknet werden. An der Luft ist das Jodidchlorid ziemlich beständig. Es ist sehr schwer löslich in organischen Lösungsmitteln; durch Wasser oder Lauge wird es leicht in die Jodososäure verwandelt. Die Umsetzung mit Wasser vollzieht sich nach folgender Gleichung:

$$C_6H_3 \cdot NO_2 \cdot COOH \cdot JCl_2 + H_2O = C_6H_3 \cdot NO_2 \cdot COOH \cdot JO + 2HCl.$$

Analyse:

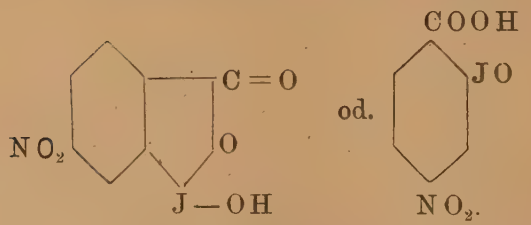
0,1355 g Sbst.: 7,4 ccm $^1/_{10}$ N. $Na_2S_2O_3$.

$C_7H_4O_4NCl_2J$ (Mol. Gew. 363,9).

Berechnet:	Gefunden:
Cl 19,51 %.	Cl 19,39 %.

---

o-Jodoso-p-nitrobenzoësäure,



Zur Darstellung der Säure wird das Jodidchlorid mit 10 %-iger Natronlauge versetzt und unter Um-

rühren bis zur Lösung erwärmt. Zu der entstandenen Salzlösung fügt man die doppelte Menge Wasser und fällt die Jodososäure vorsichtig mit verdünnter Schwefelsäure aus. Zur Entfernung der Jodnitrobenzoësäure, die sich nebenbei in kleinen Mengen bildet, wird der abfiltrierte Niederschlag mit Alkohol, worin sich nur die Jodnitrobenzoësäure löst, kurz aufgekocht. Die restierende Jodososäure wird dann abgesaugt und mit Aether nachgewaschen. Aus viel heißem Wasser kristallisiert die o-Jodoso-p-nitrobenzoësäure in weißen, verfilzten Nadeln. Der Schmelzpunkt der Säure ist nicht konstant; er wechselt je nach der Darstellung der Säure. Ich fand ihn bei 190°, 196° und 201°.

Die o-Jodoso-p-nitrobenzoësäure läßt sich auch in folgender Weise darstellen:

0,5 g o-Jod-p-nitrobenzoësäure werden mit 2 ccm rauchender Salpetersäure solange aufgekocht, bis die Lösung eine hellgelbe Farbe zeigt. Darauf wird sie in Eiswasser gegossen, die abgeschiedene Säure abgesaugt und — wie oben angegeben — weiter verarbeitet. Die Ausbeute ist jedoch in diesem Falle gering.

Analyse:

0,1006 g Sbst.: 6,3 ccm $^1/_{10}$ N. $Na_2S_2O_3$.

$C_7H_4O_5NJ$ (Mol. Gew. 309).

Berechnet:	Gefunden:
O 5,17 %.	O 5,01 %.

Die o-Jodoso-p-nitrobenzoësäure ist fast in allen Lösungsmitteln unlöslich, nur in Eisessig läßt sich davon ein wenig auflösen. Sie ist eine ziemlich starke Säure. In Wasser suspendiert, zersetzt sie kohlensaure Salze unter Aufbrausen, und durch Kohlensäure wird sie aus ihren Salzlösungen nicht gefällt. Die farblose Säure löst sich in verdünnten Alkalien, sowie auch in Sodalösung mit hellgelber

Farbe auf und wird durch Mineralsäuren wieder ausgefällt. In konzentrierter Schwefelsäure löst sich die Säure in der Kälte mit gelber Farbe auf, beim Verdünnen mit Wasser fällt sie unverändert wieder aus. Beim Erwärmen mit konzentrierter Schwefelsäure zersetzt sie sich unter Jodabscheidung. Mit Anilin und Eisessig erwärmt, gibt sie eine rote Lösung, die bei Zusatz von Wasser grün fluoresciert.

Bemerkenswert ist das Verhalten der o-Jodoso--p-nitrobenzoësäure gegen Ameisensäure. Kocht man sie nämlich kurze Zeit mit Ameisensäure, so kristallisiert sie beim Erkalten — wie durch die nachstehende Analyse bestätigt wird — unverändert in Form von Rosetten aus.

Analyse:

0,1053 g Sbst.: 6,3 ccm $^1/_{10}$ N. $Na_2S_2O_3$.

Berechnet:	Gefunden:
O 5,17 %	O 5,1 %.

0,0951 g Sbst.: 0,0721 g Ag J.

Berechnet:	Gefunden:
J 41,1 %.	J 40,96 %.

Mit Essigsäureanhydrid dagegen wird die o-Jod--p-nitrobenzoësäure zurückgebildet.

Wird die o-Jodoso-p-nitrobensoësäure mit Natronlauge und etwas Alkohol längere Zeit gekocht, so geht sie analog der p-Jodoso-m-nitrobenzoësäure in Jodsäure, o-Jod-p-nitrobenzoësäure und p-Nitrobenzoësäure über. Der Vorgang vollzieht sich nach der Gleichung:

$$2\,C_6H_3 \cdot NO_2 \cdot COOH \cdot JO + 3\,NaOH =$$
$$2\,H_2O + NaJO_3 + C_6H_3 \cdot NO_2 \cdot J \cdot COONa.$$

Bei Ausführung des vorstehenden Versuches löst man 2 Mol. Jodososäure und 3 Mol. chem. reines Natriumhydroxyd in 20 ccm Wasser und 20 ccm Alkohol auf und kocht 1 Stunde am Rückflußkühler.

Die anfangs hellgelbe Lösung nimmt dabei eine rote Farbe an. Versetzt man nach dem Erkalten mit verdünnter Schwefelsäure, so fallen o-Jod-p-nitrobenzoësäure und p-Nitrobenzoësäure aus und im Filtrat bleibt Jodsäure, die sich mit Silbernitrat umsetzt und als jodsaures Silber ausfällt. Um die p-Nitrobenzoësäure zu gewinnen, verreibt man den gut ausgewaschenen und getrockneten Niederschlag der ausgefällten Säuren mit Chloroform, filtriert und wäscht mehrmals mit Chloroform nach. Dabei geht die Jodnitrobenzoësäure in Lösung, aus welcher sie nach dem Verdunsten des Lösungsmittels in Nadeln, die den richtigen Schmelzpunkt 142° zeigen, auskristallisiert. Auch andere mit dieser Substanz ausgeführte Reaktionen harmonieren mit denen der o-Jod-p-nitrobenzoësäure.

Den in Chloroform ungelöst gebliebenen Teil löst man in wenig Sodalösung auf, kocht die Lösung kurze Zeit mit Tierkohle, säuert an und schüttelt mit Aether aus. Nach dem Verdunsten des Aethers kristallisiert man den Rückstand aus wenig heißem Wasser um. Die auf diese Weise gewonnene p-Nitrobenzoësäure zeigt den Schmelzpunkt 238°.

Zur weiteren Identifizierung wurde die Säure in den Methylester übergeführt, der ebenfalls den richtigen Schmelzpunkt von 96° hatte.

Salze der o-Jodoso-p-nitrobenzoësäure.

Das Natriumsalz,

$C_6H_3 . NO_2 . JO . COONa$,

erhält man durch kurzes Erwärmen der Säure mit $^3/_4$ der berechneten Menge chem. reinen Natrons. Nach dem Abfiltrieren der überschüssigen Jodososäure ver-

dampft man die Lösung bis zur Trockne. Das so erhaltene Salz stellt braune Blättchen dar.

Analyse:
0,1335 g Sbst.: 0,0278 g Na_2SO_4.
$C_7H_3O_5NJNa$ (Mol. Gew. 331).

Berechnet:	Gefunden:
Na 6,94 %.	Na 6,75 %.

Das Silbersalz,

$C_6H_3.NO_2.JO.COOAg$.

Man löst ca. 0,5 g Säure in wenig Ammoniak auf und versetzt die klare Lösung mit einer konzertrierten Silbernitratlösung. Das Silbersalz fällt dabei als hellgelber Niederschlag, den man abfiltriert und gut mit Wasser auswäscht. Aus heißem Wasser kristallisiert das Salz in kleinen Nadeln, die, auf dem Platinblech erhitzt, unter Jodausscheidung verpuffen.

Die Analyse
wurde durch vorsichtiges Einäschern ausgeführt.
0,0855 g Sbst.: 0,0220 g Ag.
$C_7H_3O_5NJAg$ (Mol. Gew. 415,93).

Berechnet:	Gefunden:
Ag 25,96 %.	Ag 25,73 %.

Das Bariumsalz,

$(C_6H_3.NO_2.JO.COO)_2Ba$.

Man löst die Säure in wenig Ammoniak, vertreibt den Ueberschuß und fügt tropfenweise eine verdünnte Chlorbariumlösung hinzu. Das Salz fällt sofort als gelber Niederschlag, der, aus Wasser umkristallisiert, gelbliche Nadeln liefert.

Analyse:

0,0992 g Sbst.: 0,0306 g Ba SO_4.

$C_{14} H_6 O_{10} N_2 J_2$ Ba (Mol. Gew. 753,4).

Berechnet:	Gefunden:
Ba 18,24 %.	Ba 18,15 %.

Das Kupfersalz,

$(C_6 H_3 NO_2 JO. COO)_2$ Cu,

fällt bei Zusatz einer konzertrierten Kupfersulfatlösung zur ammoniakalischen Lösung der Säure als hellgrüner, amorpher Niederschlag, der äusserst schwer löslich ist.

Analyse:

0,2261 g des Salzes wurden in verdünnter Salpetersäure gelöst; dann wurde die ausgeschiedene Jodososäure abfiltriert, das Filtrat zur Trockne eingedampft, und der Rückstand geglüht. Es resultierten 0,0266 g Cu O.

$C_{14} H_6 O_{10} N_2 J_2$ Cu (Mol. Gew. 679,6).

Berechnet:	Gefunden:
Cu 9,35 %.	Cu 9,4 %.

Das Bleisalz,

$(C_6 H_3 . NO_2 . JO . COO)_2$ Pb,

dargestellt durch Fällung einer ammoniakalischen Lösung der Säure mit Bleiacetat, stellt ein gelbliches Pulver dar.

Die Analyse

wurde analog wie bei dem Kupfersalz ausgeführt:

0,2013 g Sbst.: 0,0542 g Pb O.

$C_{14} H_6 O_{10} N_2 J_2$ Pb (Mol. Gew. 822,98).

Berechnet:	Gefunden:
Pb 25,14 %.	Pb 25,00 %.

---

o-Jodoso-p-nitrobenzoësäuremethylester,

Durch Behandlung des Silbersalzes der Säure mit Jodmethyl für sich konnte der genannte Ester nicht dargestellt werden, denn in der Kälte fand keine Einwirkung statt; wurde das Gemisch aber erwärmt, so reagierten die Agentien unter Bildung von o-Jod-p-nitrobenzoësäuremethylester auf einander. Nach dieser Erfahrung versuchte ich den Jodnitrobenzoësäureester in Chloroformlösung zu chlorieren und durch Umsetzung mit Soda oder Wasser zu dem gewünschten Jodosoester zu gelangen. Das Jodidchlorid fällt nach ½stündigem Einleiten von trockenem Chlorgas in die mit etwas Ligroin versetzte Chloroformlösung des Jodnitrobenzoësäureesters, als schwach gelbgefärbter, kristallinischer Niederschlag aus, der schnell abfiltriert, gewaschen und auf Ton getrocknet wurde.

Analyse:

0,1102 g Sbst.: 5,8 ccm 1/10 N. $Na_2 S_2 O_3$.

$C_8 H_6 O_4 N J Cl_2$ (Mol. Gew. 377,9).

Berechnet:	Gefunden:
Cl 18,76 %.	Cl 18,68 %.

Das trockne Jodidchlorid wurde in einem Porzellanmörser mit verdünnter Sodalösung verrieben, der Niederschlag abgesaugt und gewaschen. Beim Analysieren erwies sich derselbe als reine Jodosonitrosäure. Sodalösung oder auch Wasser, welches an

Stelle von Soda angewendet wurde, wirkte also auf das Jodidchlorid im Sinne folgender Gleichung ein:

$$C_6H_3.NO_2.COOCH_3.JCl_2 + 2H_2O =$$
$$C_6H_3.NO_2.COOH.JO + CH_3OH + 2HCl.$$

Als ich zum Zwecke der Darstellung gedachten Esters der Jodonitrobenzoësäure dieselbe in Methylalkohol suspendierte und trockenes Salzsäuregas einleitete, bekam ich den Ester der Jodososäure, was um so auffälliger ist als V. Meyer unter sonst gleichen Bedingungen aus der Jodobenzoësäure Jodosobenzoësäureanhydrid erhalten hat.

Bei der Ausführung des Versuches wurden 0,5 g Jodobenzoësäure in 6 ccm Methylalkohol suspendiert und unter Eiskühlung ein langsamer Strom trockner Salzsäure bis zur Sättigung eingeleitet. Dabei löst sich die Säure allmählich unter Auftreten eines schwachen Chlorgeruches auf. Nach vollkommener Sättigung fällt man mit Eisstückchen aus der alkoholischen Lösung einen Körper aus, der unlöslich in kohlensauren Salzen und verdünnten Alkalien ist, aus Jodkalium beim Ansäuern Jod ausscheidet und beim Kochen mit Lauge unter Bildung von Jodosonitrobenzoësäure zerfällt. Er läßt sich aus Wasser in kleinen verfilzten Nädelchen gewinnen, die bei 180—181° schmelzen.

Zur Analyse wurde der Körper nochmals mit verdünnter Sodalösung verrieben, filtriert gut ausgewaschen und getrocknet.

Analyse:

0,1065 g Sbst.: 6,5 ccm $^1/_{10}$ N. $Na_2S_2O_3$.

$C_8H_6O_5NJ$ (Mol. Gew. 323).

Berechnet:	Gefunden:
O 4,95 %.	O 4,88 %.

0,1530 g Sbst.: 9,4 ccm $^1/_{10}$ N. $Na_2S_2O_3$.

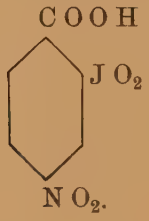
O 4,95 %. O 4,91 %.

0,1004 g Sbst.: 0,0728 g AgJ.

J 39,31 %. J 39,18 %.

---

o-Jodo-p-nitrobenzoësäure,



Diese Säure läßt sich durch Oxydation der Jodososäure mit Kaliumpermanganat in saurer Lösung gewinnen, wobei es zweckmäßig ist, mit kleinen Mengen zu arbeiten.

0,3 g Jodososäure werden mit 0,18 g Kaliumpermanganat in 7 ccm Wasser und 0,6 g konzentrierter Schwefelsäure in 2 ccm Wasser versetzt und bis zur Entfärbung der Permanganatlösung gekocht. Beim Erkalten des Filtrats scheidet sich die Jodosäure in weißen Flocken ab, die abfiltriert und mit Wasser gewaschen werden. Zur Reinigung verreibt man die Säure mit Alkohol, filtriert sie ab und wäscht sie mit Aether aus. Schließlich wird sie aus heißem Wasser mkristallisiert.

Durch weitere Versuche stellte ich indessen fest, daß die unten ausgeführte Methode ein viel reineres Produkt und eine bessere Ausbeute liefert.

0,5 g der Jodososäure werden mit 10—20 ccm einer Natriumhypochloritlösung versetzt und bis zur Lösung erwärmt. Unter Zusatz von wenig Eisessig kocht man nun, bis die anfangs gelbe Lösung farblos

geworden ist. Nach dem Erkalten versetzt man diese mit verdünnter Schwefelsäure, wobei die Jodosäure, verunreinigt durch etwas Jodnitrosäure, ausfällt. Das Gemisch wird abgesaugt, mit Alkohol verrieben, und nach dem Filtrieren mit Aether gut ausgewaschen. Die Jodosäure kristallisiert aus heißem Wasser in weißen Nadeln, die bei 205° unter schwachem Knall schmelzen. Sie ist eine viel stärkere Säure als die Jodosonitrobenzoësäure, zersetzt schon in der Kälte kohlensaure Salze und zeigt einen sauren Geschmack. In Eisessig und heißem Wasser ist diese Säure ziemlich leicht löslich, sehr schwer dagegen in Alkohol, Benzol und Aether.

Analyse:

0,1267 g Sbst.: 15,4 1/10 N. $Na_2S_2O_3$.

$C_7H_4O_6NJ$ (Mol. Gew. 325).

Berechnet:	Gefunden:
O 9,8 %.	O 9,72 %.

Das Silbersalz,

$C_6H_3 . NO_2 . JO_2 . COOAg$,

wird gewonnen durch Fällen der schwach ammoniakalischen Lösung der Säure mit Silbernitrat; es fällt dabei als hellbrauner Niederschlag. Aus viel heißem Wasser kristallisiert es in kleinen Nädelchen, die beim Erhitzen heftig explodieren.

Analyse:

0,1266 g Substanz wurden mit verdünnter Salpetersäure behandelt, zur Trockne eingedampft und mit Salpetersäure aufgenommen, abfiltriert, ausgewaschen, mit Wasser verdünnt und mit verdünnter Salzsäure das Silberchlorid gefällt. Das Gewicht des AgCl betrug 0,0414 g.

$C_7 H_3 O_6 N J Ag$ (Mol. Gew. 431,9).

Berechnet:	Gefunden:
Ag 24,98 %.	Ag 24,62 %.

Das Bleisalz,

$(C_6 H_3 . N O_2 . J O_2 . C O O)_2 Pb.$

Durch Fällung mit Bleiacetat dargestellt, gewinnt man das Salz als hellgelben, amorphen Niederschlag, der sich äußerst schwer löst und deshalb schwer zur Kristallisation gebracht werden konnte.

Die Analyse
wurde auf die gleiche Weise ausgeführt, wie bei dem Kupfersalz der Jodososäure.

0,3899 g Sbst.: 0,0832 g Pb O.

$C_{14} H_6 O_{12} N_2 J_2 Pb$ (Mol. Gew. 854,98).

Berechnet:	Gefunden:
Pb 24,32 %.	Pb 24,14 %.

Darstellung der o-Jod-p-acetamidobenzoësäure und der o-Jod-p-amidobenzoësäure.

a) o-Jod-p-acetamidobenzoësäure,

Wie schon bemerkt wurde, geht das o-Jod-p--acettoluid bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat in die o-Jod-p-acetamidobenzoësäure über.

Zur Darstellung wurden 5 g Jodacettoluid, mit Wasser gut verrieben, in ein geräumiges Becherglas gespült und mit 600 g Wasser, in welchem 10 g kristallisiertes Magnesiumsulfat aufgelöst waren, versetzt. Das Magnesiumsulfat bietet den Vorteil, das im Verlaufe der Reaktion bei der Verwendung von Permanganat sich bildende Alkali zu Alkalisulfat umzusetzen und in die Reaktion nicht weiter störendes unlösliches Magnesiumoxyd überzugehen.

Das Becherglas wurde auf ein auf 70—80° erwärmtes Wasserbad gestellt und diese Temperatur wurde die ganze Zeit konstant gehalten; mittels einer Turbine wurde das Reaktionsgemisch tüchtig umgerührt. Nun wurden in kleinen Portionen 14 g pulverisiertes Kaliumpermanganat zugegeben. In 6—8 Stunden war die Oxydation beendet. Es wurde vom abgeschiedenen Braunstein und nicht oxydiertem Acettoluid abfiltriert und die noch schwach rot gefärbte Lösung mit wenig Methylalkohol versetzt, wodurch der Ueberschuß an Kaliumpermanganat reduziert wird. Nach dem Abfiltrieren wurde die Flüssigkeit auf ein kleines Volumen eingedampft und die klare Lösung mit verdünnter Schwefelsäure versetzt, wobei die Acetamidobenzoësäure weiß kristallinisch ausfällt. Aus heißem Wasser kristallisiert die Säure in schönen Nadeln, die bei 213—214° schmelzen. Sie ist leicht löslich in Eisessig, Alkohol, schwerer in Chloroform.

Analyse:

0,2005 g Sbst.: 8,4 ccm N [18° 744 mm]
0,2115 g Sbst.: 0,1625 g Ag J.
$C_9 H_8 O_3 N J$ (Mol. Gew. 305).

Berechnet:	Gefunden:
N 4,59 %.	N 4,73 %.
J 41,64 %.	J 41,51 %.

o-Jod-p-aminobenzoësäure,

Die Acetaminojodbenzoësäure wird behufs Verseifung mit konzentrierter Salzsäure gekocht und schließlich bis zur Trockne eingedampft. Das gebildete Chlorhydrat wird dann in wenig Wasser gelöst und mit Natriumacetat versetzt. Beim Einengen kristallisiert die Aminosäure in dunkelgefärbten Kristallen aus. Um sie rein zu erhalten, wird ihre alkoholische Lösung mit Tierkohle erwärmt, filtriert und mit heißem Wasser bis zur beginnenden Trübung versetzt. Nach dem Erkalten scheidet sich die Säure in Nadeln, die bei 180° unter Zersetzung schmelzen, aus. Sie ist leicht löslich in Alkohol, Aether, Chloroform, schwer in heißem Wasser. An der Luft färbt sie sich leicht braun.

Analyse:

0,1015 g Sbst.: 0,1192 g CO_2 und 0,0213 g H_2O.
0,1257 g Sbst.; 5,8 ccm N [17°, 740 mm].
0,1405 g Sbst: 0,1256 g AgJ.

$C_7H_6O_2NJ$ (Mol. Gew. 263,07)

Berechnet:	Gefunden:
C 31,93 %.	C 32,04 %.
H 2,3 %.	H 2,35 %.
N 5,33 %.	N 5,21 %.
J 48,26 %.	J 48,31 %.

Auch durch Reduktion der o-Jod-p-nitrobenzoësäure läßt sich die Aminosäure gewinnen. Die Jodnitrosäure wird, da sie in Salzsäure schwer löslich

ist, in Eisessig gelöst, mit der berechneten Menge Zinnchlorür versetzt und 1 Stunde am Rückflußkühler erhitzt. Nach dem Verdünnen mit Wasser fällt man aus der heißen Lösung das Zinn mit Schwefelwasserstoff aus. Das Filtrat wird bis auf einen kleinen Teil eingedampft, wobei die Säure ausfällt. Sie schmilzt ebenfalls bei 180° und zeigt die gleichen Eigenschaften, wie die auf anderem Wege erhaltene.

Das salzsaure Salz,

$C_6H_3J\,COOH\,.\,NH_2,\,HCl$,

kristallisiert aus säurehaltigem Wasser in gut ausgebildeten Säulen, die sich an der Luft schnell bräunen.

Analyse:

0,2302 g Sbst.: 0,1087 g Ag Cl.

$C_7H_6O_2NJ\,,\,HCl$ (Mol. Gew. 299,53).

Berechnet:	Gefunden:
HCl 12,17 %.	HCl 12,01 %.

Das Silbersalz,

$C_6H_3\,.\,NH_2\,.\,J\,.\,COOAg$,

fällt beim Versetzen der ammoniakalischen Lösung der Säure mit Silbernitrat als weißer Niederschlag, der aus heißem Wasser kleine Nädelchen liefert, aus. Am Licht schwärzt sich das Salz rasch.

Analyse:

0,1506 g Sbst.: 0,0436 g Ag.

$C_7H_5O_2NJAg$ (Mol. Gew. 369,99).

Berechnet:	Gefunden:
Ag 29,17 %.	Ag 28,96 %.

Der Methylester,

$C_6 H_3 J N H_2 . COO . CH_3$.

Man kocht das salzsaure Salz, in Methylalkohol suspendiert, 2—3 Stunden am Rückflußkühler, bis alles in Lösung gegangen ist, gießt das Reaktionsgemisch in's Wasser und übersättigt mit Sodalösung; es fällt alsdann der Ester kristallinisch aus. Aus verdünntem Alkohol gewinnt man ihn in Nadeln, die bei 112° schmelzen.

Analyse:

0,1875 g Sbst.: 8,1 ccm N [17°, 736 mm].

$C_8 H_8 O_2 N J$ (Mol. Gew. 277).

Berechnet:	Gefunden:
N 5,05 %.	N 4,89 %.

Es ist mir eine angenehme Pflicht, Herrn Prof. Dr. C. Willgerodt für das mir stets bezeugte Wohlwollen, sowie für die liebenswürdige Unterstützung meinen verbindlichsten Dank auszusprechen. Zugleich will ich nicht unterlassen, Herrn Prof. Dr. L. Gattermann aufrichtig für die freundliche Gesinnung zu danken, die er im Laufe meiner Studienzeit mir gegenüber an den Tag gelegt hat.